

List & Copies of Prior Art to  
Japanese Patent Application No. 10-285001 (1998)

Jc503 U.S. PTO  
09/413867



Prior Publications

- (1) JP-A-4-334853 (1992)
- (2) JP-A-4-144738 (1992)
- (3) Toshiba Review, Vol. 45, No. 10, P831 - P834 (1990)

jc503 U.S. PTO  
09/413867  
10/07/99

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334853

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 29/88		7371-5E		
C 0 3 C 17/34		Z 7003-4G		
G 0 2 B 5/28		7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-106988

(22) 出願日 平成3年(1991)5月13日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 岩崎 安男

京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機

株式会社京都製作所内

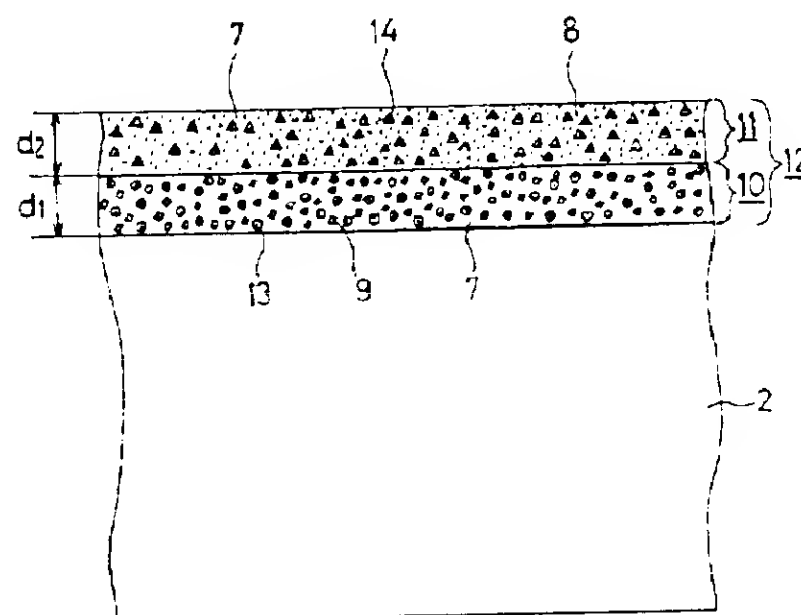
(74) 代理人 弁理士 高田 守 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低反射膜付陰極線管

(57) 【要約】

【目的】 陰極線管のフェース・プレートの光透過率を下げたときの外表面への映り込みを安価な方法で防止した低反射膜付陰極線管を得ること。

【構成】 50%以下の光透過率を有するフェース・プレート外表面にシリコン (S i) のアルコキシドをベースとし、この中に超微粒子の高屈折材料及び低屈折材料を分散混合した2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の組み合わせによる多層光学干渉膜からなる低反射膜をスピンコート法により形成するようにしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 50%以下の光透過率を有する陰極線管のフェース・プレート部に、シリコン(Si)のアルコキシドをベースとした2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の交互積層組合せによる多層光学干渉膜からなる低反射膜を形成した低反射膜付陰極線管であって、上記高屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液もしくはこのアルコール溶液に平均粒径が1000Å以下の超微粒子弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を分散混合してなる低屈折率ベース塗料による塗膜で形成し、低屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液に対し、平均粒径が1000Å以下の超微粒子酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、超微粒子酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)もしくは超微粒子硫化亜鉛(ZnS)のうちのいずれか1つ又はこれらの混合物を分散混合してなる高屈折率ベース塗料の塗膜により形成したものであることを特徴とする低反射膜付陰極線管。

【請求項2】 高屈折率層及び低屈折率層となる塗膜の交互積層に際し、ある層の塗膜を形成後、その膜面上に次の塗膜を形成するに先立って下地の塗膜にキュアリングを施した請求項1記載の低反射膜付陰極線管。

【請求項3】 スピンコート法により各塗膜の形成をおこなった請求項1～2のいずれかに記載の低反射膜付陰極線管。

【請求項4】 各塗膜を形成するためのベース塗料に、有機系もしくは無機系の染料又は顔料を分散混合した請求項1～3のいずれかに記載の低反射膜付陰極線管。

【請求項5】 各ベース塗料に導電性フィラーとして酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)又は酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等の導電性微粒子を分散混合した請求項1～4のいずれかに記載の低反射膜付陰極線管。

\*【請求項6】 高屈折率ベース塗料にのみ導電性フィラーを分散混合した請求項5記載の低反射膜付陰極線管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、フェース・プレート部に低反射膜を形成した低反射膜付陰極線管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、カラーテレビジョン受像機の画質に対する要求が非常に強まってきており、このため、陰極線管のコントラスト性能についても大幅な改善が望まれている。

【0003】 つぎに、このコントラスト性能について図8により説明する。図8は陰極線管の蛍光面部分の拡大概略断面図であり、同図において、フェース・プレート2の内面には蛍光面の外光反射率を低下させてコントラスト性能を向上させるための黒色光吸収膜6及びBGR(青・緑・赤)3色蛍光体層4及びメタルバック膜5が形成されている。

【0004】 いま、上記構成の陰極線管において、蛍光面の発光輝度をF<sub>0</sub>、フェース・プレート2を透過して出てくる光の出力輝度をF<sub>1</sub>、フェース・プレート2の光透過率をTp、BGR3色蛍光体層4及び黒色光吸収膜6及びメタルバック膜5のすべてが統括された蛍光膜反射率をRp、黒色光吸収膜6の開口率をTb、蛍光面に入ってくる入射光の強さをE<sub>0</sub>、フェース・プレート2の外表面で反射された表面反射外光の強さをE<sub>1</sub>、フェース・プレート2の内表面と蛍光膜で反射されたフェース・プレート2の外部へ出てくる蛍光面反射外光の強さをE<sub>2</sub>とすると、コントラスト指標Ctは下記の数式1で表わすことができる。

【0005】

【数1】

$$Ct = \frac{(E_1 + E_2) + F_1}{E_1 + E_2} = 1 + \frac{F_1}{E_1 + E_2} \dots\dots\dots ①$$

$$\text{ただし } F_1 = F_0 \cdot Tb \cdot Tp \dots\dots\dots ②$$

$$E_1 = 0.04 E_0 \dots\dots\dots ③$$

$$E_2 = (0.96)^2 E_0 \cdot Tp^2 \{0.04 + (0.96)^2 Rp\} \dots\dots\dots ④$$

【0006】 上記数式1では、フェース・プレート2の材質はガラスであるために、空気及び真空との界面での表面反射を4%と見積った。数式1の①から明らかなのは、③よりE<sub>1</sub>は一定であるため、コントラスト性能、すなわち、コントラスト指標Ctを向上させるためには、F<sub>1</sub>、すなわち、出力輝度を大きくするか、E<sub>2</sub>、すなわち、蛍光面反射外光の強さを小さくすればよい。このE<sub>2</sub>を小さくするためには、数式1の④よりフェース・プレート2の光透過率Tpを低くすることが有効であることがわかる。このため、陰極線管のコントラスト性能を向上させる方法として、フェース・プレ

ート2の光透過率Tpを下げることでよくおこなわれる。この場合には、欠点として、陰極線管の出力輝度F<sub>1</sub>も同時に低下することが数式1の②より明らかである。

【0007】 図10はフェース・プレート2及び蛍光面の光学特性を説明するための図である。図中、BGRはBGR3色蛍光体層4からの発光の相対発光強度スペクトル分布を示すものである。また、図中の曲線(II)、(III)、(IV)、(V)はフェース・プレート2のガラス肉厚が1.3mmの場合のフェース・プレート2の分光透過率分布を示すもので、(II)は可視光領域の分光透過率が約85%のクリアー・タイプ、(III)は可視光領域の分光透過率

が約69%のグレー・タイプ、(IV)は可視光領域の分光透過率が約50%のティント・タイプ、(V)は可視光領域の分光透過率が約38%のダーク・ティント・タイプの分光透過率を示す。

【0008】ところで、フェース・プレート2の分光透過率は低いほど陰極線管の蛍光面の輝度性能としては不利になることは、BGRの蛍光面の相対発光強度スペクトル分布との関係より明らかであるが、陰極線管の蛍光面に入射する外光が有効に除去できるので、コントラスト上は有利であり、最近のカラーテレビジョン受像機の面質重視の傾向とともに、輝度性能重視の従来のクリアー・タイプ及びグレー・タイプよりもコントラスト性能重視のティント・タイプ及びダーク・ティント・タイプのフェース・プレート2が多く使用されるようになってきている。

【0009】また、最近の陰極線管の大型化及び輝度性能やフォーカス性能の改善にともない、陰極線管の蛍光面に印加する電圧、すなわち、電子ビームの加速電圧が高くなってきており、カラーテレビジョン受像機のフェース部分のチャージアップ現象が大きな問題となってきた。すなわち、このチャージアップ現象により、フェース部分に空気中の細かいゴミが付着して汚れ等が目立ちやすくなり、結果として、陰極線管の輝度性能を劣化させる原因になっている。また、チャージアップしたフェース部分に観視者が近づいた時に、放電現象が起こり、観視者に不快感を与える不都合もある。

【0010】このようなカラーテレビジョン受像機のフェース部分の帯電防止と映像のコントラスト性能をより一層向上させる目的で、図11で示すように、陰極線管のフェース・プレート2の外表面に帯電防止光選択吸収膜3を設けた帯電防止光選択吸収膜付陰極線管1が使用されるようになってきた。この帯電防止光選択吸収膜3はシリカ(SiO<sub>2</sub>)系の膜で構成されており、帯電防止機能と光選択吸収機能との両方の機能を有している。このような帯電防止光選択吸収膜3を形成するためには、一般に、官能基として-OH基や-OR基を有するシリコン(Si)アルコキシドのアルコール溶液をベース塗\*

$$C_t = \frac{(E_1 + E_2) + F_1}{E_1 + E_2} = 1 + \frac{F_1}{E_1 + E_2} \quad \text{-----⑤}$$

$$\text{ただし } F_1 = F_0 \cdot T_b \cdot T_p \cdot T_c \quad \text{-----⑥}$$

$$E_1 = 0.04 E_0 \quad \text{-----⑦}$$

$$E_2 = (0.96)^2 E_0 \cdot T_p^2 \cdot T_c^2 \{0.04 + (0.96)^2 R_p\} \quad \text{-----⑧}$$

【0015】上記数式2でE<sub>1</sub>は一定であり、T<sub>p</sub>も一定の場合、コントラスト指標C<sub>t</sub>を更に向上させるためには、上記数式2の⑤及び⑧より帯電防止光選択吸収膜3の光透過率T<sub>c</sub>を小さくすることが有効である。帯電防止光選択吸収膜3の場合、この膜の可視光領域での分光透過率分布とBGR3色蛍光体層4からの発光の相対発光強度スペクトル分布との最適化をおこなうことによ

\*料として、このベース塗料に導電性フィラーとして酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)や酸化インジウム(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の微粒子を分散混合し、かつ有機系もしくは無機系の染料又は顔料を分散混合させた塗液を陰極線管のフェース・プレート2の外表面に塗布・成膜することにより行われる。成膜後、強い膜強度を得るために、100~200℃の温度で膜の焼き付け処理をおこなう。

【0011】図9は、フェース・プレート2の外表面に形成された帯電防止光選択吸収膜3の拡大断面概念図であり、多孔質シリカ膜7の中に、有機系もしくは無機系の染料又は顔料粒子8と導電性フィラー粒子9とが分散した構造になっている。

【0012】図12は陰極線管のフェース・プレート部の表面電位の変化を示すグラフであり、図中、L、L<sub>1</sub>は帯電防止機能を有していない陰極線管の電源ON時(L)及び電源OFF時(L<sub>1</sub>)の表面電位の変化曲線であるのに対し、曲線M、M<sub>1</sub>は帯電防止機能を具備した陰極線管の電源ON時(L)及び電源OFF時(L<sub>1</sub>)の表面電位の変化曲線であり、帯電防止機能を具備している陰極部は、そのフェース・プレート2の外表面に導電性の膜が形成されており、この導電性の膜がアースと接合されているので、表面チャージが定常的にアースの方へ逃げ、大幅にチャージ・アップが小さくなっていることがわかる。

【0013】また、帯電防止光選択吸収膜3によるコントラスト性能向上の原理を図7の陰極線管の蛍光面部分に拡大概念断面図により説明する。同図において、帯電防止光選択吸収膜3がフェース・プレート2の外表面に付加されている以外は、図8の断面図と全く同じである。また、フェース・プレート2のガラス材料と帯電防止光選択吸収膜3の光学的な屈折率はほぼ同じに選んでいるので、これらの界面での光反射はほぼ無視できる。この場合のコントラスト指標C<sub>t</sub>は前述と同様に次の数式2で表すことができる。

【0014】

【数2】

り、数式2の⑥で示す出力輝度F<sub>1</sub>の低下を極力抑えてコントラスト指標C<sub>t</sub>を向上させることが可能である。

【0016】図10における曲線(I)は、上記のような目的で陰極線管のフェース・プレート2の外表面に設けられた帯電防止光選択吸収膜3の分光透過率分布の一例を示す。図中、GRの相対発光強度スペクトル分布の主スペクトル波長535nm~625nmのうち、この

主スペクトル波長に近い部分に、この帯電防止光選択吸収膜3の吸収ピーク(A)があると、陰極線管の蛍光面の輝度性能上不利となるため、この吸収帯の半値幅等も考慮して通常570nm~610nmの範囲に吸収帯の吸収ピーク(A)は置かれる。

【0017】この範囲の波長の光は、人間の目の視感度の比較的高い領域と一致するので、外光(通常は白色光)成分のうち、この領域の光が吸収、除去されると、コントラスト性能上、好ましい。すなわち、帯電防止光選択吸収膜付陰極線管1の帯電防止光選択吸収膜3の光学特性としては、人間の目の視感度として割合に高く、また、蛍光面からの発光にできるだけ影響の少ない570~610nmの範囲に吸収帯のピーク(A)を置いて蛍光面の輝度性能を維持しつつ、外光を有効に吸収してコントラスト性能の向上をはかるようにしたものである。

【0018】このような光学特性を有する有機系もしくは無機系の染料又は顔料の選定が非常に重要であり、曲線(I)の場合、580nmに吸収帯の吸収ピーク(A)をもたせた例を示す。このような帯電防止光選択吸収膜付陰極線管1では、ベース塗料に混合する有機系や無機系の染料や顔料の光学的な光吸収特性が比較的にブロードであるため、蛍光面の発光のうち、たとえば、緑色(G)発光の場合、主スペクトル波長の長波長側のテール部、赤色(R)発光の場合、主スペクトル波長の短波長側のサブピーク部がこの光選択吸収膜により吸収されて発光色調の改善も同時におこなうことが可能である。

【0019】図6はいろいろな種類の陰極線管のフェース・プレート2外表面に強さ100の外光( $E_0$ )が入射したときに、フェース・プレート2の外表面で反射される表面反射外光の強さ( $E_1$ )とフェース・プレート2の内表面と蛍光面で反射され、フェース・プレート2の外部へ出てくる蛍光面反射外光の強さ( $E_2$ )と全反射外光中に占める表面反射外光の割合「 $[E_1 / (E_1 + E_2)] \times 100$ 」を表す。

【0020】表面反射外光の強さは( $E_1$ )については、(k)~(n)はすべてガラス材料からなるフェース・プレート2外表面での反射であり、(o)及び(p)はガラス材料とほぼ光学的な屈折率が同じ帯電防止光選択吸収膜3外表面での反射であるため、その強さはすべて約4.0となる。蛍光面反射外光の強さ( $E_2$ )については、フェース・プレート2及びその外表面に形成された帯電防止光選択吸収膜3の光透過率に依存し、これらの光選択率が低くなると、急激に小さくなる。なお、これらの測定及び評価をおこなう際の外光としては、図13で示すような相対発光強度スペクトル分布を有する白熱灯を使用した。

【0021】これら(k)~(n)の各数値を見て明らかなのは、(k)及び(l)のように、フェース・プ

レート2の光透過率が比較的高い場合は、 $E_1$ に比べて $E_2$ が非常に高く「すなわち、 $[E_1 / (E_1 + E_2)] \times 100$ の値が小さい」、 $E_1$ の影響は無視できるが、(m)及び(n)のように、フェース・プレート2の光透過率が低くなってくると、 $E_1$ と $E_2$ が非常に近づいてきて、 $E_1$ の影響が無視できなくなってくる。(o)及び(p)のように、もともと光透過率が低いフェース・プレート2の外表面上に光吸収膜を形成する場合には、この傾向が更に顕著となる。

【0022】これは現象的には、陰極線管のコントラスト性能を向上させるために、フェース・プレート2の光透過率を下げれば下げるほど、また、さらに、このフェース・プレート2の外表面上に光吸収膜を設けて光透過率を下げれば下げるほど、フェース・プレート2の表面外光反射が目立ちはじめ、たとえば、陰極線管のフェース部に映り込む観視者の顔などが、くっきりと見えて観視者にとって非常に目障りとなり、長時間映像を見続けると、目の疲労の原因にもなる。この表面外光反射が目立つ問題は、特に、フェース・プレート2の光透過率が50%以下になると、非常に顕著となり、このようなフェース・プレート2の外表面に帯電防止光選択吸収膜3等の光吸収膜を形成すると、問題は一層深刻になる。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、従来の陰極線管では、コントラスト性能を向上させようとして、フェース・プレート2の光透過率を下げれば下げるほど、また、更に、フェース・プレート2の外表面上に光吸収膜を設けて光透過率を下げれば下げるほど、フェース・プレート2の表面外光反射が目立つようになり、この映り込みのために観視者が映像を見づらくなったり、観視者に目の疲労を生じる等の不都合があった。

【0024】この発明は上記のような課題を解決するためになされたものであって、陰極線管のコントラスト性能を向上させるために、フェース・プレートの光透過率を下げたり、更に、その外表面に光吸収膜を設けても外光による映り込み等の少ない低反射膜付陰極線管を安価に提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1の発明では、50%以下の光透過率を有する陰極線管のフェース・プレート部に、シリコン(Si)のアルコキシドをベースとした2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の交互積層組合せによる多層光学干渉膜からなる低反射膜を形成した低反射膜付陰極線管であって、上記高屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液もしくはこのアルコール溶液に平均粒径が1000Å以下の超微粒子弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を分散混合してなる低屈折率ベース塗料による塗膜で形成し、低屈折率層は、官能基として-OH基、-

OR基を有するシリコン(S1)のアルコキシドのアルコール溶液に対し、平均粒径が1000Å以下の超微粒子酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )、超微粒子酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )もしくは超微粒子硫化亜鉛( $ZnS$ )のうちのいずれか1つ又はこれらの混合物を分散混合してなる高屈折率ベース塗料の塗膜により形成したものであることを特徴としている。

【0026】請求項2の発明では、請求項1の発明における高屈折率層及び低屈折率層となる塗膜の交互積層に際し、ある層の塗膜を形成後、その膜面上に次の塗膜を形成するに先立って下地の塗膜にキュアリングを施したことを特徴としている。

【0027】請求項3の発明では、請求項1～2の発明において、スピンコート法により各塗膜の形成をおこなったことを特徴としている。

【0028】請求項4の発明では、請求項1～3のいずれかに記載の発明において、各塗膜を形成するため、ベース塗料に有機系もしくは無機系の染料又は顔料を分散混合したことを特徴としている。

【0029】また、請求項5の発明では、請求項1～4のいずれかに記載の発明において、各ベース塗料に導電性フィラーとして酸化スズ( $SnO_2$ )又は酸化インジウム( $In_2O_3$ )等の導電性微粒子を分散混合したことを特徴としている。

【0030】さらに、請求項6の発明では、請求項5の発明において、高屈折率ベース塗料にのみ導電性フィラーを分散混合したことを特徴としている。

【0031】

【作用】上記のように構成した請求項1記載の発明によれば、50%以下の光透過率を有するフェース・プレートを使用してもフェース・プレート外表面に設けたシリコン(S1)のアルコキシドをベースとした2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率の組み合わせによる多層光学干渉膜からなる低反射膜により、フェース・プレートの外表面での外光反射が低減され、外光による映り込み等の影響を効率的にかつ安価な方法で少なくすることができ。

【0032】請求項2記載の発明によれば、キュアリングにより、塗膜をある程度硬化させて高屈折率層上に低屈折率層を形成するために低屈折率塗液を塗布しても下地の高屈折率層からの溶出現象が起こらないという作用がある。

【0033】請求項3記載の発明によれば、スピンコート法により各塗膜の形成をおこなうので、一定膜厚の塗膜が形成できるという作用がある。

【0034】請求項4記載の発明によれば、ベース塗料に有機系もしくは無機系の染料または顔料を分散混合することにより、高低屈折率層が着色され、これらの染料や顔料の光学的な光吸収特性が比較的ブロードであるため、蛍光面の発光のうち、たとえば、緑色(G)発光の

場合、主スペクトル波長の長波長側のテール部、赤色(R)発光の場合、主スペクトル波長の短波長側のサブピーク部がこの光選択吸収膜により吸収されて発光色調の改善も同時におこなえる。

【0035】請求項5記載の発明によれば、ベース塗料に導電性フィラーとして酸化スズもしくは酸化インジウム等の導電性微粒子を分散混合することにより、帯電防止機能が付与されるとともに、屈折率を上げることができ、とくに、請求項6記載の発明のように、高屈折率ベース塗料にのみ分散混合することにより、高屈折率層の屈折率を上げ、相対的に、低屈折率層の屈折率を下げる事が可能となり、結果的に、全体として、低反射膜の光学特性が大幅に改善される。

【0036】

【実施例】以下、この発明の一実施例を図について説明する。図2はこの発明による低反射膜付陰極線管のフェース・プレート部の拡大断面概念図である。フェース・プレート2外表面には、一定膜厚( $d'_1$ )の高屈折率層10と同じく一定膜厚( $d'_2$ )の低屈折率層11の2層の組み合わせからなる低反射膜12が形成されている。従来、このような低反射膜12は高屈折率層10としては、たとえば、酸化チタン( $TiO_2$ )のような高屈折材料を真空蒸着法等により一定膜厚に形成していた。また、低屈折率層11としても、同様に弗化マグネシウム( $MgF_2$ )のような低屈折材料を真空蒸着法等により一定膜厚に形成していた。このような真空蒸着法等による低反射膜は光学的な性能としては、かなり良いものが得られる。しかしながら、真空蒸着法などの処理コストが非常に高く、ディスプレイ・モニタ管等の特殊な用途には既に一部導入されているが、一般、民生用カラーテレビジョン受像機のような用途への導入は、コスト的に非常に困難なものがある。

【0037】この点、この発明の場合、高低各屈折率層ともシリコン(S1)のアルコキシドをベースとした塗液をフェース・プレートに塗布成膜して形成するので、コスト的に非常に安価に大量生産をおこなうことが可能である。

【0038】以下、図2で示す高屈折率層と低屈折率層の2層の組み合わせからなる低反射膜12について具体的に説明する。まず、フェース・プレート2の外表面を十分クリーニングした後、従来の帯電防止光選択吸収膜の形成に使用したシリコン(S1)のアルコキシドのアルコール溶液に帯電防止用の導電性フィラー及び着色用の染料又は顔料を分散混合させた塗液に対し、更に塗膜の高屈折率化をはかるために、平均粒径が400Åの超微粒子酸化チタン( $TiO_2$ )を一定量混合して高屈折率塗液とし、従来と同様にスピンコート法により一定膜厚( $d'_1$ )でフェース・プレート2外表面に塗布成膜して高屈折率層10とした。

【0039】この高屈折率層10は図2のフェース・プ



9  
 レート部の拡大断面概念図で示すように、多孔質シリカ膜7の中に有機系もしくは無機系の染料又は顔料粒子8と導電性フィラー粒子9に加え、超微粒子酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )13が分散している。超微粒子酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )13を加えない状態では、この膜の屈折率は1.50~1.54で、ほぼ下地のフェース・プレート2のガラス材料の屈折率と同じであるが、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は屈折率が約2.35の高屈折率材料であるので、この膜に一定量の超微粒子酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )13を加えることにより、膜の屈折率を約1.8まで上げることで、高屈折率層10が形成される。このような目的に使用できる高屈折率材料としては、他に超微粒子の酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ )等があり、これらの混合物でもよい。また、これらの超微粒子の平均粒径としては、1000Å以下、好ましくは、300Å以下にすることが屈折率を効果的に上げる点及び形成された膜の均一性の点より好ましい。

【0040】このようにして、塗布・成膜された高屈折率層10は加熱炉によりキュアリングがおこなわれる。これは塗膜をある程度硬化させて高屈折率層10上に低屈折率層11を形成するために低屈折率塗液を塗布しても下地の高屈折率層10からの溶出現象が起こらないようにするためである。この場合のキュアリングの条件としては、80℃の温度で20分間保持した。このキュアリングとしては、加熱のみではなく、紫外線や化学薬品等を使用することも可能である。

【0041】つぎに、キュアリングが終わった高屈折率層10上にシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液に帯電防止用の導電性フィラー及び着色用の染料又は顔料を分散混合させた塗液に対し、さらに塗膜の低屈折率化をはかるために、平均粒径が300Åの超微粒子弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )を一定量混合して低屈折率塗液とし、高屈折率層10形成時と同様にスピコート法により一定膜厚( $d'_2$ )で高屈折率層10上に塗布成膜して低屈折率層11とした。

【0042】この低屈折率層11は図2のフェース・プレート部の拡大断面概念図で示すように、多孔質シリカ膜7の中に有機系もしくは無機系の染料又は顔料粒子8と導電性フィラー粒子9に加え、超微粒子弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )14が分散している。超微粒子弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )14を加えない状態では、この膜の屈折率は1.50~1.54であるが、弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )自体は屈折率が約1.38の低屈折率材料であるので、この膜に一定量の超微粒子弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )を加えることにより膜の屈折率を約1.42まで下げることができ、低屈折率層11が形成される。

【0043】このような目的に使用する超微粒子弗化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ )の平均粒径としては1000Å

以下、好ましくは300Å以下にすることが屈折率を効果的に下げる点及び形成された膜の均一性の点より望ましい。

【0044】このようにしてフェース・プレート2上に各々一定膜厚で形成された高屈折率層10と低屈折率層11からなる低反射膜12は、加熱炉により、たとえば、175℃の温度で30分間保持して膜の焼き付け処理をおこなうことにより得られる。この焼き付け処理は膜の光学特性の安定化及び膜強度向上のためにおこなわれる。

【0045】多層光学干渉膜からなる低反射膜の膜構成としては、ほぼ1/4波長の光学的厚さを有する低屈折率層をL、ほぼ1/4波長の光学的厚さを有する高屈折率層をHとし、ガラス基板を(S)とする2層の場合は、(S)-H-L及び(S)-2H-Lが基本であることはよく知られている。3~4層構造のときは、組み合わせは少し複雑にはなるが、基本的には詳記HとLの組み合わせとなる。

【0046】上記図2で示した膜構成は(S)-H-Lの場合にあたり、各々の膜厚 $d'_1$ 及び $d'_2$ の最適化がおこなわれる。図1の(イ)は陰極線管のフェース・プレートそのままあるいはその外表面に従来の帯電防止光選択吸収膜を形成した場合の表面分光反射率を示し、可視光領域で約4%の値を示す。図1の(ロ)は、本実施例1の場合の帯電防止光選択吸収型の低反射膜(2層)の表面分光反射率を示し、可視光領域平均で1.2%にまで低下する。

【0047】図6の(m')~(p')は陰極線管のフェース・プレート2外表面に本実施例1による低反射膜を設けた場合の反射光の強さ( $E_1$ 、 $E_2$ )及び表面反射の割合「 $(E_1 / (E_1 + E_2)) \times 100$ 」を従来と同様に示すものであり、同条件の従来の場合、(m)~(p)と比較して表面反射外光の割合は約40%にまで低下しており、大幅な改善がなされていることがわかる。

#### 【0048】実施例2

図3は高屈折率層10と低屈折率層11との4層の組み合わせにより形成した低反射膜12の膜構成を示す本発明による低反射膜付陰極線管のフェース・プレート部の拡大断面概念図である。フェース・プレート2の外表面には、一定膜厚( $d''_1$ )、( $d''_3$ )の高屈折率層10と同じく一定膜厚( $d''_2$ )、( $d''_4$ )の低屈折率層11の4層の組み合わせからなる低反射膜12が形成されている。これらの塗膜形成は実施例1で述べられたものと同様な材料及びプロセスによりおこなわれる。

【0049】図1の(ハ)は本実施例2の場合の帯電防止光選択吸収型の低反射膜(4層)の表面分光反射率を示し、可視光領域平均で0.5%にまで低下する。可視光領域全体で大きく表面分光反射率を低下させるという点で、4層品は2層品よりも非常に優れているといえ

る。図6の(m'')~(p'')は陰極線管のフェース・プレート2外表面に、本実施例2による低反射膜を設けた場合の反射光の強さ( $E_1$ ,  $E_2$ )及び表面反射の割合「 $[E_1 / (E_1 + E_2)] \times 100$ 」を従来と同様に示すものであり、同条件の従来の場合、(m)~(p)と比較して表面反射外光の割合は約17%にまで低下しており、前述の実施例1に比べても大幅な改善がおこなわれている。

#### 【0050】実施例3

図4は実施例1の場合と同様に高屈折率層10と低屈折率層11との2層の組み合わせにより形成した改良された低反射膜12の膜構成を示す本発明による低反射膜付陰極線管のフェース・プレート部の拡大断面概念図である。フェース・プレート2の外表面には、一定膜厚( $d_1$ )の高屈折率層10と同じく一定膜厚( $d_2$ )の低屈折率層11が形成されている。この場合、実施例1と異なり、導電性フィラー粒子9は高屈折率層10にのみ、有機系もしくは無機系の染料又は顔料粒子8は低屈折率層11にのみ分散混合されている。

【0051】このような膜構造にした場合、導電性フィラー粒子9は元来、非常に高い屈折率を有しているもので、高屈折率層10については導電性フィラー粒子9の濃度が上がり、この膜の屈折率そのものも、実施例1の場合の約1.8に対して約1.95まで上げることができる。同様に、低屈折率層11についても屈折率の高い導電性フィラー粒子9が存在しないので、膜の屈折率そのものも実施例1の場合の約1.42に対して約1.40まで下げることができる。このため、低反射膜の光学特性は大幅に改善される。図1の(二)は本実施例3の場合の帯電防止光選択吸収型の低反射膜(2層)の表面分光反射率を示し、可視光領域平均で0.8%にまで低下する。ちなみに、実施例1の2層品の場合は表面分光反射率は可視光領域平均で約1.2%であった。

【0052】図6の(m''')~(p''')は陰極線管のフェース・プレート2外表面に本実施例3による低反射膜を設けた場合の反射光の強さ( $E_1$ ,  $E_2$ )及び表面反射の割合「 $[E_1 / (E_1 + E_2)] \times 100$ 」を従来と同様に示すものであり、実施例1の2層品の場合(m')~(p')に比較して表面反射外光の割合は約70%にまで低下しており、より一層の改善がなされている。

【0053】この実施例のような場合は低屈折率層11については、超微粒子弗化マグネシウム( $MgF_2$ )14を入れなくても、ある程度の低屈折率(約1.45)が実現できるので、低屈折率ベース塗料としては、シリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液を使用することも可能である。

#### 【0054】実施例4

図5は実施例2の場合と同様に高屈折率層10と低屈折率層11との4層の組み合わせにより形成した改良され

た低反射膜12の膜構成を示す本発明による低反射膜付陰極線管のフェース・プレート部の拡大断面概念図である。この場合も実施例3で示したのと同じ方法により実施例2の場合よりも高屈折率層10の屈折率はより高く、低屈折率層11の屈折率はより低く設定できるので、低反射膜12の光学特性が大幅に改善される。

【0055】図1の(ホ)は実施例4の場合の帯電防止光選択吸収型の低反射膜(4層)の表面分光反射率を示し、可視光領域平均で0.25%にまで低下させることができる。

【0056】なお、上記実施例1~4では、帯電防止選択吸収型の低反射膜を主体として述べたが、本発明はこれに限定されることなく、50%以下の光透過率を有するフェース・プレート2外表面に単に帯電防止機能だけしか持たない膜、また、単に光選択吸収機能だけしか持たない膜、あるいは更に、これら両方の機能を持たず、単に低反射機能だけしか持たない膜を形成する場合にも同様に適用できる。

#### 【0057】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、50%以下の光透過率を有するフェース・プレートを使用してもフェース・プレートの外表面に設けられたシリコン(Si)のアルコキシドをベースとして、この中に超微粒子の高屈折材料又は低屈折材料を分散して形成した2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の組み合わせによる多層光学干渉膜からなる低反射膜によりフェース・プレート外表面での外光反射が低減され、外光による映り込み等の影響が少なく、高品質の低反射膜付陰極線管を安価な方法で大量に得ることができるといふ効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】陰極線管のフェース・プレート部及び低反射膜の分光反射率を示す図である。

【図2】2層式低反射膜の拡大断面概念図である。

【図3】4層式低反射膜の拡大断面概念図である。

【図4】改良された2層式低反射膜の拡大断面概念図である。

【図5】改良された4層式低反射膜の拡大断面概念図である。

【図6】陰極線管のフェース・プレート外表面の反射の程度を示す図である。

【図7】光選択吸収膜付陰極線管の蛍光面部分の拡大概略断面図である。

【図8】陰極線管の蛍光面部分の拡大概略断面図である。

【図9】帯電防止光選択吸収膜の拡大断面概念図である。

【図10】陰極線管のフェース部等の分光透過率分布を示す図である。

【図11】帯電防止光選択吸収膜付陰極線管の構造を示



す図である。

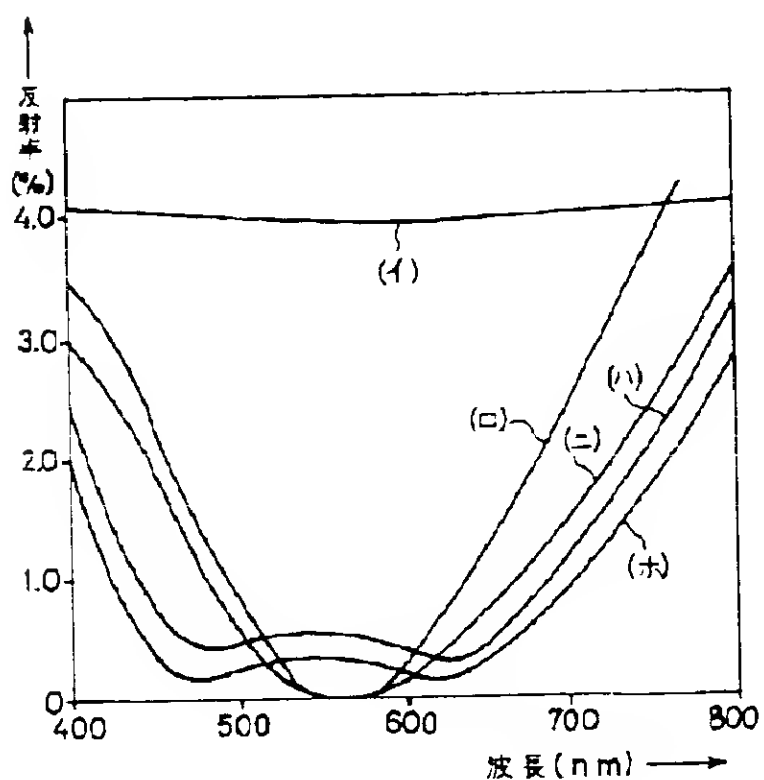
【図12】陰極線管のフェース・プレート部の表面電位の変化を示す図である。

【図13】表面反射測定及び評価用の白熱灯の発光スペクトル分布を示す図である。

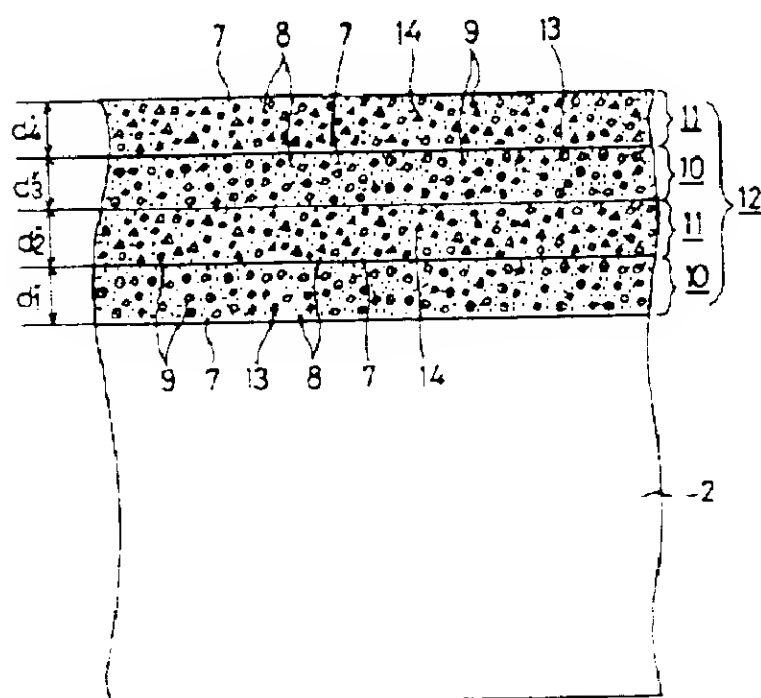
【符号の説明】

- 1 帯電防止光選択吸収膜付陰極線管
- 2 フェース・プレート
- 3 帯電防止光選択吸収膜
- 4 BGR3色蛍光体層

【図1】

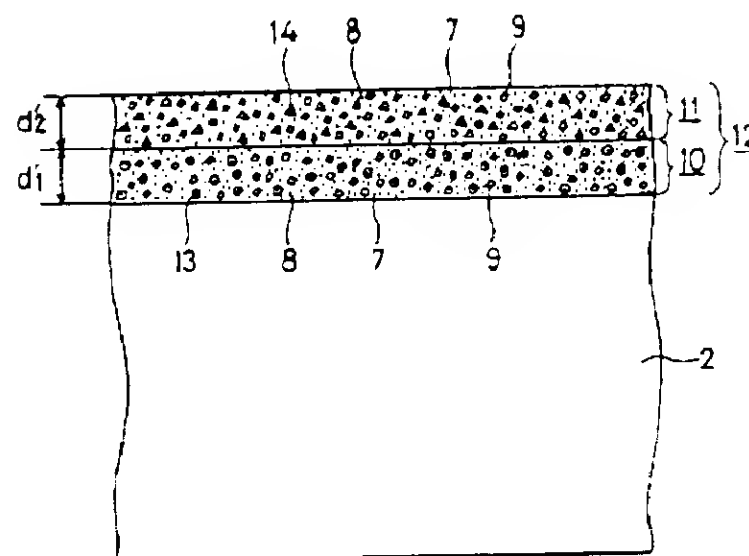


【図3】

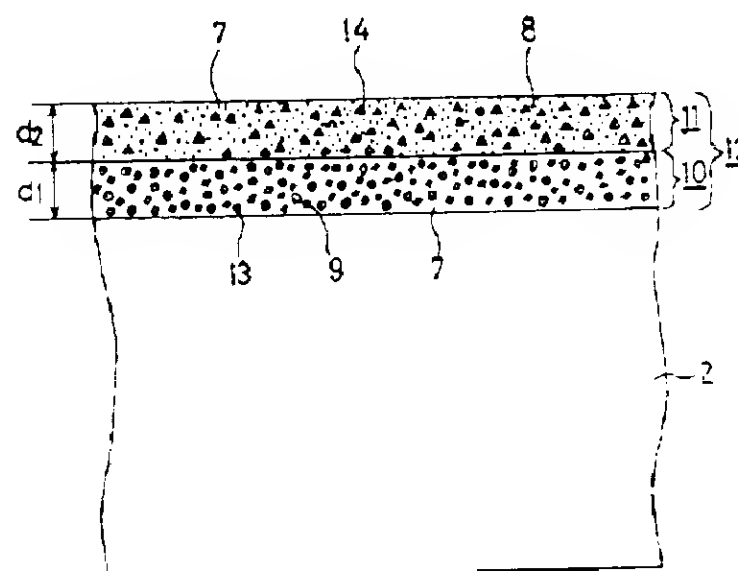


- 5 メタルバック膜
- 6 黒色光吸収膜
- 7 多孔質シリカ膜
- 8 有機系もしくは無機系の染料又は顔料粒子
- 9 導電性フィラー粒子
- 10 高屈折率層
- 11 低屈折率層
- 12 低反射膜
- 13 超微粒子酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )
- 14 超微粒子弗化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ )

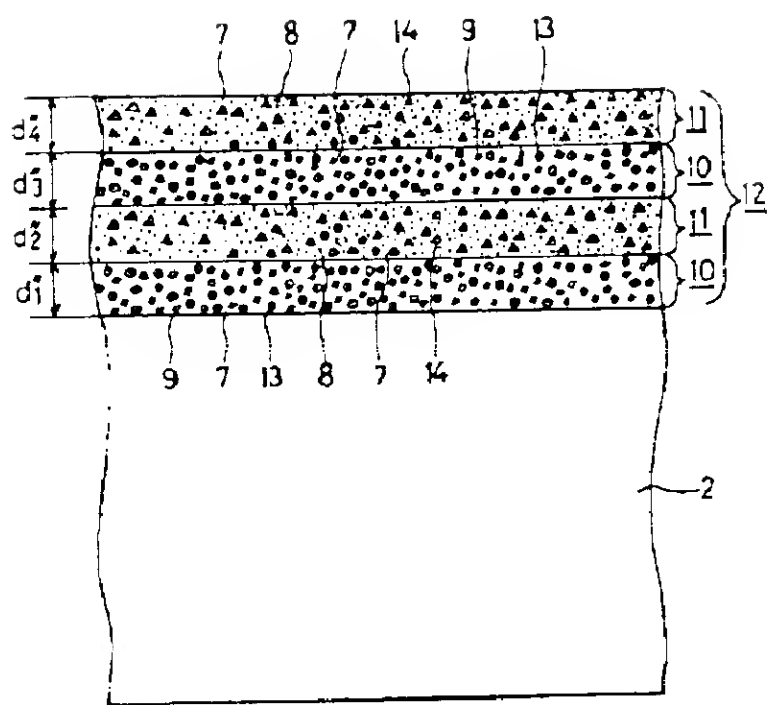
【図2】



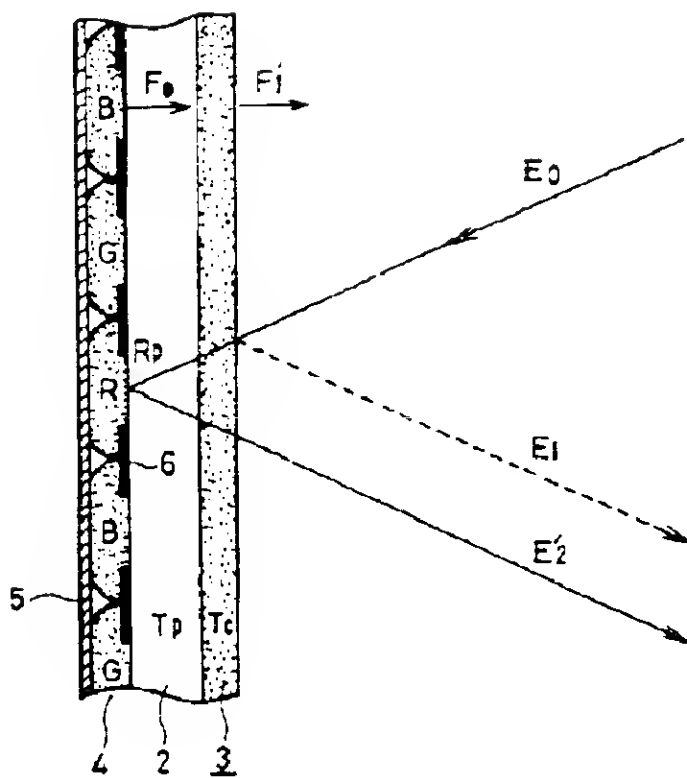
【図4】



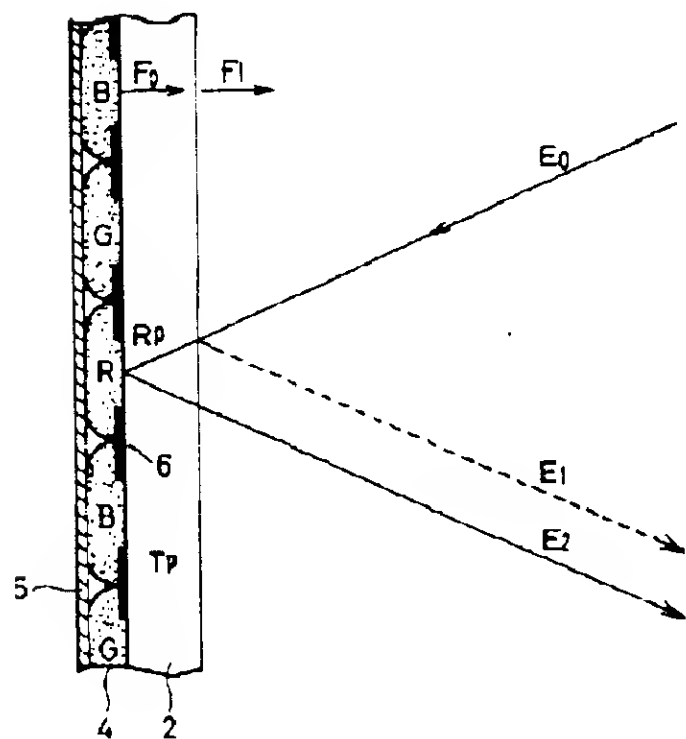
【图 5】



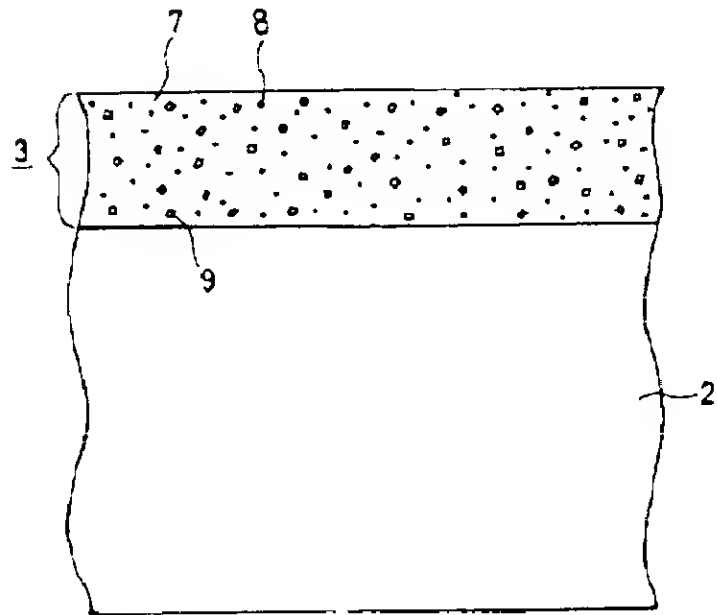
【例 7】



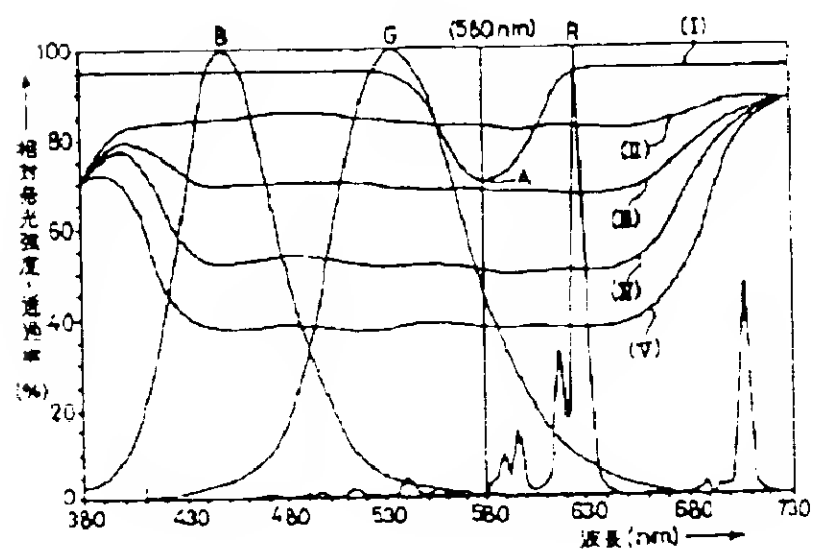
【图 8】



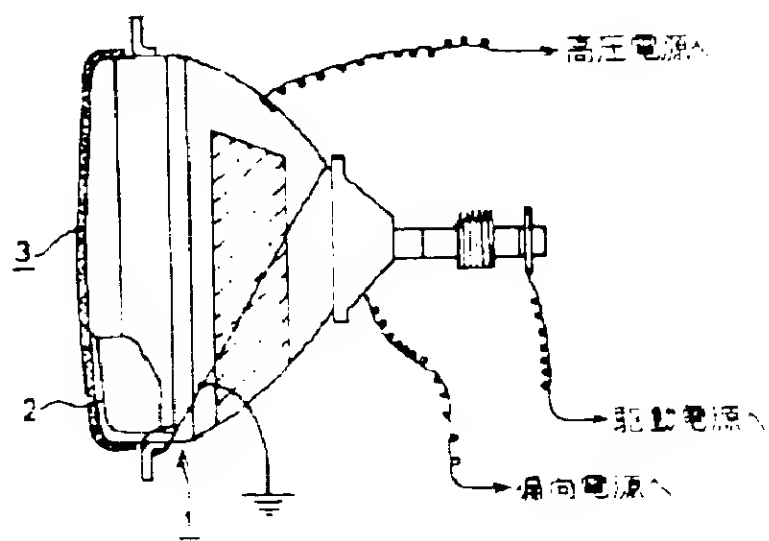
【送 9】



【X 1 0】



【 1 1 】



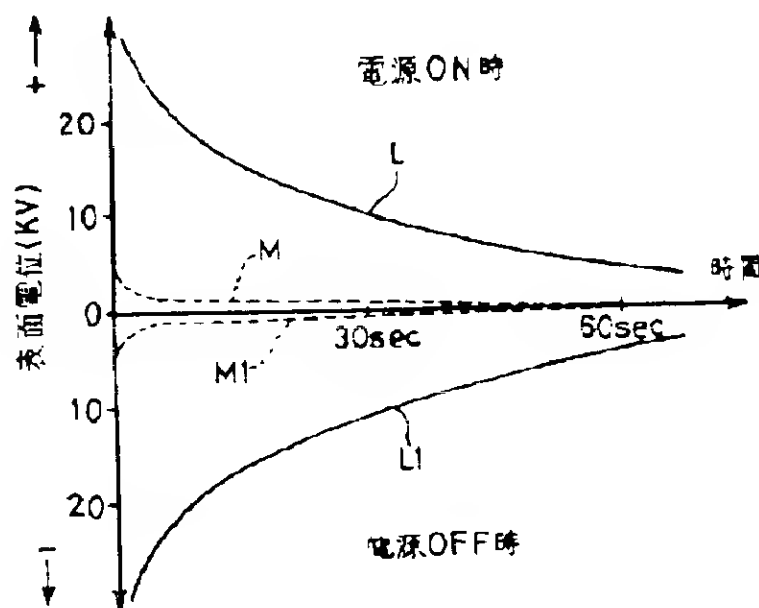
【図6】

		外光の強さ	反射光の強さ		表面反射の割合
		E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	$\frac{E_1}{E_1 + E_2} \times 100$
(k)	CLEAR フェース・プレート (85%T)	100	4.0	33.3	10.7
(l)	GRAY フェース・プレート (69%T)	100	4.0	21.9	15.4
(m)	TINT フェース・プレート (50%T)	100	4.0	11.5	25.8
(n)	DARK TINT フェース・プレート (38%T)	100	4.0	6.7	37.4
(o)	TINT フェース・プレート(50%T) 光吸収膜(80%)	100	4.0	7.4	35.1
(p)	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 光吸収膜(80%)	100	4.0	4.3	48.2
(m')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ロ)(100%T)	100	1.2	12.2	9.0
(n')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ロ)(100%T)	100	1.2	7.0	14.6
(o')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ロ)光吸収膜(80%T)	100	1.2	7.8	13.3
(p')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ロ)光吸収膜(80%T)	100	1.2	4.5	21.1
(m'')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ハ)(100%T)	100	0.5	12.4	3.9
(n'')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ハ)(100%T)	100	0.5	7.1	6.6
(o'')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ハ)光吸収膜(80%T)	100	0.5	7.9	6.0
(p'')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ハ)光吸収膜(80%T)	100	0.5	4.6	9.8
(m''')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ニ)(100%T)	100	0.8	12.3	6.1
(n''')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ニ)(100%T)	100	0.8	7.1	10.1
(o''')	TINT フェース・プレート(50%T) 低反射膜(ニ)光吸収膜(80%T)	100	0.8	7.9	9.2
(p''')	DARK TINT フェース・プレート(38%T) 低反射膜(ニ)光吸収膜(80%T)	100	0.8	4.5	15.1

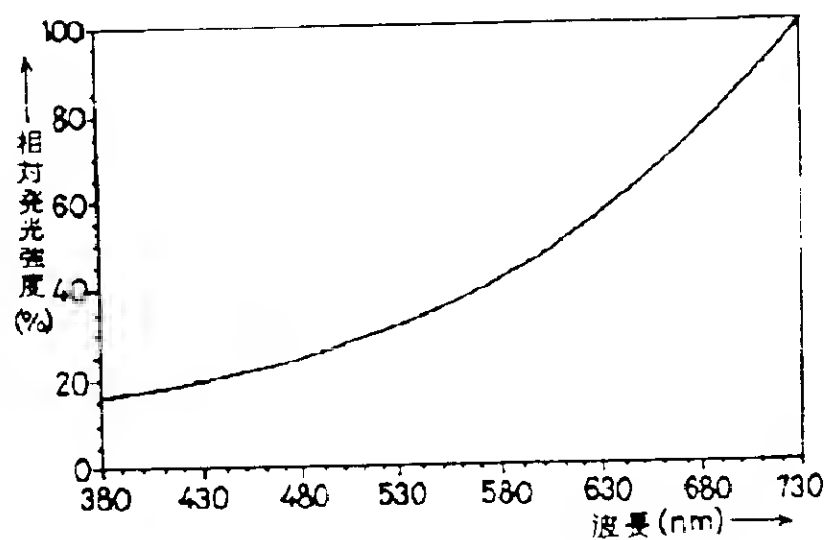
フェース・プレート肉厚:13.0mm

外光:白熱灯

【図12】



【図13】



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年9月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 50%以下の光透過率を有する陰極線管のフェース・プレート部に、シリコン(Si)のアルコキシドをベースとした2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の交互積層組合せによる多層光学干渉膜からなる低反射膜を形成した低反射膜付陰極線管であって、上記低屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液もしくはこのアルコール溶液に平均粒径が1000Å以下の超微粒子弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を分散混合してなる低屈折率ベース塗料による塗膜で形成し、高屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液に対し、平均粒径が1000Å以下の超微粒子酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、超微粒子酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、超微粒子酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)もしくは超微粒子硫化亜鉛(ZnS)のうちのいずれか1つ又はこれらの混合物を分散混合してなる高屈折率ベース塗料の塗膜により形成したものであることを特徴とする低反射膜付陰極線管。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】図12は陰極線管のフェース・プレート部

の表面電位の変化を示すグラフであり、図中、L、L<sub>1</sub>は帯電防止機能を有していない陰極線管の電源ON時(L)及び電源OFF時(L<sub>1</sub>)の表面電位の変化曲線であるのに対し、曲線M、M<sub>1</sub>は帯電防止機能を具備した陰極線管の電源ON時(M)及び電源OFF時(M<sub>1</sub>)の表面電位の変化曲線であり、帯電防止機能を具備している陰極線管は、そのフェース・プレート2の外表面に導電性の膜が形成されており、この導電性の膜がアースと接合されているので、表面チャージが定常的にアースの方へ逃げ、大幅にチャージ・アップが小さくなっていることがわかる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また、帯電防止光選択吸収膜3によるコントラスト性能向上の原理を図7の陰極線管の蛍光面部分の拡大概念断面図により説明する。同図において、帯電防止光選択吸収膜3がフェース・プレート2の外表面に付加されている以外は、図8の断面図と全く同じである。また、フェース・プレート2のガラス材料と帯電防止光選択吸収膜3の光学的な屈折率はほぼ同じに選んでいるので、これらの界面での光反射はほぼ無視できる。この場合のコントラスト指標C'は前述と同様に次の数式2で表すことができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1の発明では、50%以下の光透過率を有する陰極線管のフェース・プレート部に、シリコン(Si)のアルコキシドをベースとした2層以上4層以下の高屈折率層及び低屈折率層の交互積層組合せによる多層光学干渉膜からなる低反射膜を形成した低反射膜付陰極線管であって、上記低屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液もしくはこのアルコール溶液に平均粒径が1000Å以下の超微粒子弗化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)を分散混合してなる低屈折率ベース塗料による塗膜で形成し、高屈折率層は、官能基として-OH基、-OR基を有するシリコン(Si)のアルコキシドのアルコール溶液に対し、平均粒径が1000Å以下の超微粒子酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、超微粒子酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、超微粒子酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)もしくは超微粒子硫化亜鉛(ZnS)のうちのいずれか

1つ又はこれらの混合物を分散混合してなる高屈折率ベース塗料の塗膜により形成したものであることを特徴としている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】請求項4記載の発明によれば、ベース塗料に有機系もしくは無機系の染料または顔料を分散混合することにより、高低屈折率層が着色され、コントラスト向上に加え、これらの染料や顔料の光学的な光吸収特性が比較的ブロードであるため、蛍光面の発光のうち、たとえば、緑色(G)発光の場合、主スペクトル波長の長波長側のテール部、赤色(R)発光の場合、主スペクトル波長の短波長側のサブピーク部がこの光選択吸収膜により吸収されて発光色調の改善も同時におこなえる。